BEITRÄGE

ZUR

CHEMIE DES TABAKS

INAUGURAL-DISERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt am 15. Juli 1889

der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

der

FRIEDRICH - ALEXANDER - UNIVERSITÄT ERLANGEN

von

MAXIMILIAN POPOVICI

aus Ţănţari

(Siebenbürgen)

BUCAREST

K. HOFBUCHDRUCKEREI F. GÖBL'S SÖHNE

12, Passage Roman, 12.

1889.

BEITRAGE

ZUR

CHEMIE DES TABAKS

INAUGURAL-DISERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt am 15 Juli 1889

der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

der

FRIEDRICH - ALEXANDER - UNIVERSITÄT ERLANGEN

von

MAXIMILIAN POPOVICI

aus Ţănţari

(Siebenbürgen)

BUCAREST

K. HOFBUCHDRUCKEREI F. GÖBL'S SÖHNE

12, Passage Roman, 12.

1889.

HERRN PROFESSOR Dr. A. C. SALIGNY

ALS ZEICHEN AUFRICHTIGER DANKBARKEIT

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0148

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Nicotins.

Die Analyse der Pflanzenstoffe gehört zu denjenigen Gebieten der analytischen Chemie, welche bisher wenig zuverlässige Methoden aufzuweisen haben. Die Aufmerksamkeit der Chemiker ist diesem Zweige der Wissenschaft wohl desshalb in geringerem Grade zugewandt worden, weil die grosse Zahl der organischen Bestandtheile der Pflanzen chemisch ungenügend bekannt sind.

Es ist zu bedauern, dass nicht einmal der Tabak, ein so wichtiger Artikel im modernen Staatshaushalte, die nöthige Bearbeitung gefunden hat.

Die Arbeiten von Schlösing und Nessler bieten zwar sehr viel Interessantes, genügen aber nicht, um die wichtigsten Fragen dieses Gebietes vom chemisch-analytischen Standpunkt aus zu lösen.

Die vereinzelten und theils unvollständigen Abhandlungen [1]) über die Tabakssorten verschiedener Länder,

[1]) Dr. Th. Kosutany. Tabakssorten Ungarns, Budapest 1882.
[2]) A. Petermann. Bullet. de la Station expérimentale de l'état 1886.
[3]) Dr. M. Fesca Japanische Tabake. Landwirthschaftliche Jahrb. 1888 Bd. XVIII etc. etc.

konnten nur wenig zur Ergänzung der Schlösing'schen und Nessler'schen Arbeiten beitragen.

Es ist z. B. trotz dieser Arbeiten unmöglich, den Nicotingehalt der ungarischen und belgischen oder japanischen Tabake zu vergleichen, da viele Chemiker, die sich die Aufgabe stellten Tabaksanalysen auszuführen, selbst neue Methoden zur Bestimmung desselben erfunden haben, und da kaum zwei Arbeiten bezüglich der Methode übereinstimmen.

Ich habe nun diesen brennenden Fragen seit längerer Zeit meine ganze Aufmerksamkeit gewidmet; in diesen Bemühungen wurde ich von der k. Rumänischen Tabaksregie unterstützt; diese Behörde stellte mir die nöthige Quantität Tabak zur Verfügung.

Die Haupt-Unterstützung aber empfing ich von dem Vorsteher der chemischen Abtheilung des Physiologischen Institutes in Berlin, Herrn Professor A. Kossel, dem ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für diese sehr liebenswürdige Unterstützung ausspreche.

Zwei von den wichtigsten Methoden habe ich bis jetzt einer Controlle unterzogen:

Die Methode der Nicotinbestimmung.

Die Methode der Stickstoffbestimmung.

Die folgenden Versuche hatten den Zweck, ein Urtheil über die Anwendbarkeit dieser Methoden zu gewinnen.

Methode der Nicotinbestimmung.

Das Nicotin ist derjenige Bestandtheil der Tabaksblätter, welcher vor allen anderen die physiologische Wirkung bedingt, und dessen Menge daher von Einfluss auf den Werth des Tabaks ist.

Entsprechend dieser Wichtigkeit des Nicotins sind auch die Bestrebungen genaue Methoden für quantitative Bestimmung desselben zu gewinnen, sehr mannigfache gewesen. Es existiren auch bis jetzt circa 8 diesbezügliche Methoden, die ich theilsweise wortgetreu und theilweise verkürzt wiedergebe.

Alle diese genannten Methoden beruhen mehr oder weniger auf folgenden zwei Principien, die aus den Methoden der Herstellung des Nicotins aus dem Tabake abgeleitet werden können.

1) *Princip von M. Barral* [1]). Derselbe stellt reines Nicotin dar, indem er feingeschnittene Tabaksblätter mit Schwefelsäure-haltigem Alkohol auszieht.

Der Auszug wird zur Hälfte eingedampft und mit Kalk destillirt. Das Destillat wird durch Ausschütteln mit Aether vom Nicotin befreit. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand über gelöschtem Kalk im Wasserstoffstrom auf dem Oelbade destillirt. Man erhält auf diese Weise reines Nicotin, welches gewogen wird.

2) *Princip von Henry und Boutron Charlard* [2]):

Dieses Verfahren verdient den Namen einer quantitativen Bestimmungsmethode kaum.

Das Princip ist folgendes:

Der Tabak wird mit einer Lösung von Natriumhydroxyd versetzt und destillirt. Das Destillat wird in Schwefelsäure-haltigem Wasser aufgefangen, eingedampft und nochmals mit Natriumhydroxyd destillirt. Das erhaltene Destillat wird durch Stehenlassen unter dem Recipienten concentrirt, es bilden sich Krystalle, die den

[1]) Comptes rendus 14, 1842.

[2]) Journal de Pharmacie 22.

Chlorkalium-Krystallen sehr ähnlich aussehen. Dieses Product ist Nicotin.

Nachdem wir die Principien kennen gelernt haben, die den meisten Methoden zu Grunde liegen, werde ich die bis jetzt angewandten Methoden zur Bestimmung des Nicotins theils in Kürze, theils im Wortlaut wiedergeben.

Methode von Th. Schlösing [1]:

Mittelst eines continuirlichen Destillationsapparates werden 10 Gramm Tabak mit ammoniakalischem Aether erschöpft. Man befreit die Nicotin-Lösung von Ammoniak durch Kochen, das rückständige Nicotin wird mit einer titrirten Schwefelsäure-Lösung bestimmt.

Die Methode kann ohne grosse Modificationen auf die Bestimmung der meisten organischen Alkaloide angewandt werden.

Die Schlösing'sche Methode wurde von Grandeau [2] in der Weise verbessert, dass derselbe statt in der starkgefärbten ätherischen Lösung die Endreaction direct durch die Farbenänderung der Lakmustinctur festzustellen, die Reaction der Lösung duch Tüpfelungsproben auf Lakmuspapier constatirte:

Wenn die Titration der Sättigung nahe ist, prüft man nach jedesmaligem Zusatz eines Tropfens Säure mit Lakmuspapier, indem man einen Platindraht in die Flüssigkeit taucht und das Papier betupft. Die Nicotinmenge, welche man so verliert, um einen blauen Fleck zu erzeugen, kann vernachlässigt werden. Ist die Flüssigkeit im weiteren Verlauf der Analyse sehr verdünnt

[1]) Comptes rendus 23, 1846.

[2]) Traité d'analyse des matières agricoles.

geworden und ist dieselbe nur noch schwach alkalisch, so kann man ohne Bedenken die Lakmuspapierstreifen direct in die Flüssigkeit tauchen. Da jedoch die Angaben des Reagenspapiers nur dann genau sind, wenn dasselbe an der Luft getrocknet worden ist und es zu langwierig wäre, nach jedesmaligem Probiren auf das Trocknen zu warten, so breitet man, sobald man sich der Sättigung genähert hat, sämmtliche Lakmusstreifen der jetzt folgenden Proben auf eine Glasplatte aus und schreibt die denselben correspondirenden Ablesungen der Bürette auf. Sobald sämmtliche Papiere getrocknet sind, kann man ohne Mühe dasjenige aussuchen, welches der genauen Neutralisation entspricht, und man erfährt auf diese Weise die zur Sättigung des Nicotins nöthige Cc. Säure.

Methode von Kosutany [1])

Die zur Ammoniak-Bestimmung verwendete, also mit Kalkmilch gemischte und von Ammoniak befreite Substanz wird auf dem Filtrum mit Wasser extrahirt und zwar in der Art, dass je 80—100 ccm. aufgegossen werden und erst nach vollständigem Ablaufen des Waschwassers die abermalige Waschung wiederholt wird. Nach 6—7 maliger Wiederholung dieser Operation ist das Nicotin vollständig extrahirt. Die vereinigten Waschwässer werden in einem Mischcylinder mit Petroleumaether ausgeschüttelt und zwar dreimal; das jedesmal angewendete Volumen des Aethers beträgt 20—25%. Das Schütteln wird mit zeitweiliger Unterbrechung, und zwar 10—12 mal in einem Tage vorgenommen.

[1]) Chemisch-Physologische Untersuchung der characteristischeren Tabaksorten Ungarns, Budapest, 1882.

Die alkalische Nicotinlösung mischt sich beim Schütteln mit dem Petroleum-aether sehr innig; letzterer ist als feiner Staub vertheilt, so zwar, dass hierdurch die Extraction wesentlich gefördert wird, die Operation hingegen viel Zeit erfordert, da in der Regel mehrere Stunden nöthig sind, bis der Aether sich völlig gesammelt hat und die darunter befindliche wässerige alkalische Lösung klar geworden ist. Mittelst eines Scheidetrichters wird nun die Aetherschichte getrennt. Hierbei ereignet es sich, namentlich wenn nicht gegohrener Tabak das Untersuchungsobject bildet, dass eine braune gelatinöse Substanz in der Aetherflüssigkeit suspendirt ist. Zur Entfernung dieser Substanz wird die aetherische Lösung mit destillirtem Wasser gespült und mittelst des Scheidetrichters getrennt. Eine besondere Aufmerksamkeit muss bei dieser Operation der möglichst vollständigen Trennung der Petroleumschichte von der durch gelösten Kalk alkalisch reagirenden wässeringen Schichte gewidmet werden, da sonst bei der Sättigung mit Schwefelsäure auch diese in Mitleidenschaft gezogen und die quantitative Bestimmung falsch wird. Die Anwendung von Reagenzpapieren wird am sichersten anzeigen, wie lange das Waschen des Aethers fortgesetzt werden muss.

Die auf diese Weise erhaltene vollkommen klare aetherische Lösung des Nicotins wurde nun mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zusammengeschüttelt, einen halben Tag der Ruhe überlassen, mittelst des Scheidetrichters die Trennung der wässerigen Schichte vollzogen und der Aether so lange gewaschen, bis das Waschwasser blaues Lackmuspapier nicht mehr röthete. In der wässerigen Lösung ist nun neben dem an Schwefelsäure gebun-

denen Nicotin auch die im Ueberschusse angewandte Säure enthalten. Die Lösung wird nun in zwei gleiche Theile getheilt; in dem einen Theil wird die überschüssige Säure mit sehr verdünntem Barytwasser zurücktitrirt und aus der gebundenen Menge der Schwefelsäure das Nicotin berechnet; in dem zweiten Theile geschah die Bestimmung mittelst Quecksilberjodid-Iodkalium durch Titriren.

Methode von O. Zinoffsky [1])

15 gramm Tabak werden mit 85 procentigem Alcohol, dem 15 Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt worden sind, auf 150 Ccm. Volumen gebracht und 24 Stunden lang digerirt. Man dampft 50 Ccm. von der filtrirten Flüssigkeit ein und fügt dem Rückstande titrirte Kaliumquecksilberjodlösung hinzu. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter multiplicirt mit 0,00405 ($\frac{1}{10.000}$ Aequivalent des Nicotins) geben die Quantität des Alkaloids aus 5 gr. Tabak.

Methode von Liecke [2])

Liecke stellt auf dieselbe Weise das Extract dar wie Zinoffsky, aber statt das Extract direct zur Bestimmung zu benutzen, destillirt er das Nicotin nach Zusatz von Kali ab und fängt das Destillat in titrirter Schwefelsäure auf.

Methode von Wittstein [3])

Der Tabak wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser

[1]) Bulletin de la société chimique II, 1873.

[2]) *Nessler*. Der Tabak, seine Bestandtheile und seine Behandlung. Mannheim 1867.

[3]) *Kissling*, Zeitschrift für analytische Chemie, 21, p. 68.

ausgezogen, der Auszug mit Kalilauge übersättigt, drei Viertel der Mischung abdestillirt und das Destillat mit titrirter Schwefelsäure, deren verbrauchte Quantität gemessen wird, gesättigt. Man erhält so eine Lösung von Ammoniumsulfat und Nicotinsulfat, die man zur Trockne bringt und aus deren Rückstand man das letztere durch Alkohol extrahirt. Im ungelöst bleibenden Antheile wird die Schwefelsäure durch Fällung mittelst Baryts gewichts-analytisch bestimmt. Aus einer Vergleichung dieser mit der Gesammtmenge der zum Titriren verbrauchten Säure findet man diejenige Menge derselben, welche an Nicotin gebunden war und damit die Grundlage zur Berechnung des letzteren.

Methode von Skalweit [1])

Man befeuchtet 20 oder 25 gramm fein gepulverten Tabak mit 10 Ccm. Normal-Schwefelsäure (1 Ccm. = 0,049 gr. H_2SO_4), spült denselben mit 200 Ccm. 98 procentigem Alkohol in einen Kolben, kocht 2 Stunden am Rückflusskühler, lässt erkalten, giesst in einen 250 Ccm. fassenden Messkolben, spült mit absolutem Alkohol nach, füllt bis zur Marke auf und schüttelt mehrere Male gut durch.

Nach 6 — 12 Stunden ist die über dem Tabak stehende Lösung klar. Man pipettirt 100 Ccm. heraus und bringt dieselben in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Korke. Durch eine Bohrung desselben ist ein Trichterrohr mit feiner Spitze bis auf dem Boden des Kolbens eingeführt, die andere enthält ein unter dem

[1]) Chemisches Centralblatt (1881) Jahrgang.

Korke abschneidendes Rohr, welches mit dem Kühler verbunden wird.

Man destillirt die Hauptmenge des Alkohols ab, giesst nach dem Erkalten durch das Trichterrohr 30 Ccm. einer Kalilauge von 1,159 (die Kalilauge der Pharmakopöe wird zur Herstellung dieser Lauge mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) zum Rückstande und destillirt auf dem Sandbade bei mässiger Flamme, bis die übergehenden Tropfen auf Lackmuspapier keine Reaction zeigen. Nach der Titration mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure hat man nur nöthig die gefundenen Cubikcentimeter mit 2 zu multipliciren und durch 10 zu dividiren, um den Procentgehalt des Nicotins im untersuchten Tabak zu erhalten.

Später [1]) verbesserte Skalweit seine Methode, indem er die Destillation nicht auf dem Sandbade, sondern in Wasserstoffstrom vornahm.

Methode von R. Kissling [2])

20 gr. Tabakpulver werden in einer geräumigen Porzellanschale unter Gebrauch von Pistill und Spatel mit 10 Ccm. einer verdünnten alkoholischen Natronlösung (6 gr. Natronhydrat in 40 Ccm. Wasser gelöst und mit 60 Ccm. circa 95 procentigen Weingeist versetzt) sorgfältig imprägnirt. Alsdann wird der Tabak, welcher sich nunmehr im Zustande eines mässig feuchten, aber durchaus nicht backenden Pulvers befindet, in eine passende Hülse aus Fliesspapier geschüttet und hierauf mit Aether ausgezogen [3]). Hierzu bedient man sich am

[1]) Siehe *Kissling*, Zeitschrift für analyt. Chemie, pag. *22* 199.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie *22*.
[3]) Op. c. p. 211.

zweckmässigsten einer einfachen Extractionsröhre, wie sie von *Tollens* angegeben wurde, deren weiterer mit dem Rückflusskühler verbundener Theil circa 35 cm. lang sein muss; der den Aether, etwa 100 Ccm., enthaltenden Kolben sei geräumig, d. h. von circa 400 Ccm. Inhalt.

Bei der Herstellung der Papierhülse verfährt man am besten so, dass man einen Streifen Fliesspapier von 20—30 cm. Länge und 10 cm. Breite auf ein Stück Glasrohr, dessen voller Durchmesser, 2 cm. beträgt, aufrollt, die Papierröhre an der einen Stelle schliesst und dann in eine zweite längere Glasröhre von solcher Weite schiebt, dass sich die Hülse nur schwierig darin hin und her bewegen lässt. Nach dem Herausziehen des inneren Glasrohres geht die Einfüllung sehr glatt von statten, doch muss man darauf sehen, dass der Tabak überall möglichst gleich dicht und nicht gar zu locker liegt, damit sich bei der Extraction keine Kanäle bilden. Durch allmähliches, von häufigem Aufklopfen begleitetes Einfüllen wird dieser Anforderung ohne Schwierigkeit Genüge geleistet. Die Hülse wird endlich oben etwas eingedrückt, und der Kühlapparat so gestellt, dass der condensirte Aether in die Vertiefung tropft. Nach zwei, höchstens drei Stunden ist der Tabak erschöpft. Der Aether wird dann behutsam und nicht ganz vollständig abdestillirt, der Rückstand mit 50 ccm. einer sehr verdünnten Natronlösung (etwa 4 NaOH : 1000 ccm. Wasser) versetzt und der Destillation in Dampfstrom unterworfen.

Die ganze Destillation wird möglichst energisch und in der Weise betrieben, dass gegen das Ende der Kölbcheninhalt noch etwa 25 ccm. beträgt; ferner ist es

zweckmässig, um ein Ueberschäumen zu verhüten, den Dampf erst zuströmen zu lassen, wenn die Nicotinhaltige Flüssigkeit schon einige Minuten gekocht hat. Je 100 ccm. des Destillates werden gesondert aufgefangen und titrirt. Nur bei sehr Nicotinreichen Tabaken ist es nöthig, mehr als 400 Ccm. abzudestiliren, und selbst bei diesen enthalten die vierten 100 ccm. nur noch einige Milligramme Nicotin. Man titrirt wohl am zweckmässigsten mit Schwefelsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator.

Einige Modificationen wurden der Methode vom Verfasser selbst angebracht [1]).

Einmal ist es rathsam, sagt der Vf., den mit der alkoholischen Natronlösung imprägnirten Tabak während mehrerer Stunden sich selbst zu überlassen, damit die Isolirung des Nicotins eine vollständige sei. Dann wird man die Destillation in Wasserdampfstrom zweckmässig so betreiben, dass nach dem Uebergehen der ersten 100 ccm. nur noch 10—15 ccm. Flüssigkeit im Destillationskolben vorhanden sind. Man erhält auf diese Weise fast sämmtliches Nicotin gleich im ersten Destillat.

— Also 7 Methoden beständen bis jetzt für den Zweck der quantitativen Bestimmung des Nicotins. Wie Kissling [2]) mit Recht hervorhebt, verdienen diese Methoden nur bedingungsweise das Prädicat „brauchbar", denn sie sind zum Theil verbesserungsfähig, aber auch sehr verbesserungsbedürftig.

Ich machte es mir in Folge dessen zu meiner Aufgabe

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie *24*. p. 211.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie *20*, *21* u. *22*.

die Kissling'sche Methode, die mir als die brauchbarste erschien, auf irgend eine Weise zu kontrolliren, bevor ich von Skalweits [1]) Urtheil in Beziehung auf ihre Brauchbarkeit mich beeinflussen liess.

Mein Hauptaugenmerk wurde auf das Endresultat, d. h. auf das Destillationsproduct im Wasserdampfstrom gerichtet. Ich misstraute der Methode in Folge Skalweit's Versicherung, dass das Nicotin ein sehr zersetzbarer Körper sei, der namentlich leicht Ammoniak abgebe, dass eine grosse Menge von Ammoniak beim destilliren des Nicotins in Wasserdampfstrom erzeugt werde.

Kissling [2]) gibt selbst zu, dass eine partielle Zersetzung des Nicotins (nicht aber in dem Masse wie Skalweit annimmt) bei der Destillation in Wasserdampfstrom stattfindet, aber er ist im Stande nachzuweisen, dass dadurch das Endresultat auf keine Weise beeinflusst werden kann, da nur eins von den beiden Stickstoffatomen als Ammoniak abgespalten wird, und da ein Molekül Ammoniak der Schwefelsäure gegenüber dasselbe Sättigungsvermögen besitzt wie ein Molecül Nicotin, so muss auch das Resultat der Titration auf Nicotin berechnet, richtig sein. Kissling behauptet, dass dieselbe Zersetzung auch bei der Destillation in Wasserstoffstrom nach der Skalweit'schen Methode eintrete.

Den Nachweis führt Kissling in der Weise, dass er einige Nicotinbestimmungen sowohl nach seiner als auch nach der Skalweit'schen Methode macht, und zwar sowohl unter Anwendung von reinem Nicotin als auch

[1]) a. a. O. und Archiv d. Pharm. XVII *2*, auch Chemiker-Zeitung *6*.
[2]). Chem. Centralblatt 1881.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie *22*.

im Tabak. Zur Ermittelung des Ammongehaltes der titrirten Destillate werden nach Kissling dieselben [1]) mit Platinchlorid sehr vorsichtig, zuletzt bei ganz gelinder Wärme eingedampft, der rückbleibende Krystallbrei zerrieben, auf Asbestfilterchen gebracht und mit Aetheralkohol gewaschen. Die so erhaltenen Doppelsalze wurden zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mittelst eines kräftigen Lufstromes, dann bei 100° getrocknet, hierauf gewogen und schliesslich zur Bestimmung des Platingehaltes geglüht. Der Procentgehalt an Nicotin und Ammoniak wurde nach der allgemeinen Formel für indirecte Analysen berechnet.

Um ein eignes Urtheil über diese Verhältnisse zu gewinnen, führte ich folgende Versuche aus:

Eigene Versuche.

Da mir die von Kissling angewandte indirecte Bestimmungsmethode nicht ein absolutes Mass für die Controlle der Endresultate zu sein schien, so glaubte ich ein anderes zum Zweck führendes Mittel in der ***Bestimmung des Stickstoffs*** im Destillate gefunden zu haben.

Zur Ausführung der nachstehenden Versuche bediente ich mich der Kjeldahl'schen Methode.

Einige Vorversuche mit Lösungen von bekanntem Nicotin-Gehalt gingen der eigentlichen Controlle voraus, um mich von dem Verhalten des Nicotins bei der Oxydation zu überzeugen. Meine Versuche geben zugleich eine Vorstellung von dem Verhalten der dem Pyridin

[1]) In den meisten Fällen wurde die eine Hälfte des Destillates zur Titration und die andere zur Darstellung des Platindoppelsalzes verwandt. War eine solche Theilung nicht rathsam, so wurde natürlich vor der Fällung mit Platinchlorid die Schwefelsäure aus der Flüssigkeit entfernt.

verwandten Verbindungen gegenüber der Kjeldahl'schen Methode in ihren verschiedenen Modificationen. Sie sollen ferner einen Beitrag liefern zur Frage nach den Methoden der Stickstoffbestimmung in den Tabaksblättern überhaupt. Zu diesem Zwecke bediente ich mich einer ca. einprocentigen wässerigen Nicotinlösung, deren Gehalt an Nicotin, titrimetrisch unter Anwendung einer Zehntel Normalschwefelsäure und des Phenacetolins [1]) als Indicator festgestellt wurde.

Von dieser wässerigen Nicotinlösung gelangten ein jedes mal 10 ccm. zur Anwendung für die Kjeldahl'sche Methode und zwar:

1) Ohne jede Modification, erhielt ich folgende Resultate:

10 ccm. Nicotinlös. sättigen 6 ccm. $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

100 ccm. Lösung enthalten also 97.2 mlgr. Nicotin.

97.2 Nicotin entsprechen 16.8 N.

	N—berechnet auf 97.2 Nicotin	N—gefunden nach Kjeldahl
1)	16.8	7.70
2)	„	7.70
3)	„	7.84
4)	„	7.84

[1]) Lakmustinctur und Rosolsäure, die bei allen Methoden der Nicotinbestimmung angewendet werden zeigen beim Nicotin nicht denselben deutlichen und plötzlichen Farbenübergang wie bei fixen Alkalien, sondern ein allmähliges Verschwinden der Färbung, was die Titrationsresultate etwas beeinflusst. Man gibt fast ausnahmsweise ein paar Tropfen Säure zu viel hinzu.

Um diesen Fehler zu vermeiden, prüfte ich in dieser Beziehung folgende als Indicator angewandte Substanzen: Fluorescein, Tropaeolin, Phenolphtalein, Corallin, Methylorange, Nitrophenol und Phenacetolin.

Am allerbesten hat sich in Bezug auf deutlichen Farbenübergang eine einprocentige alkoholische Phenacetolinlösung bewährt.

Es wurde also bei diesem Verfahren nicht einmal die Hälfte des im Nicotin vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak übergeführt.

2) Die Methode wurde in der Weise modificirt, dass um die Oxydation zu befördern, ein jedesmal 0.5 Kupferoxyd verwandt wurden. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat zum Schluss wurde in der von Kjeldahl vorgeschriebenen Weise ausgeführt. Die Ausbeute am Ammoniak wird dadurch etwas vergrössert.

Die Nicotinlösung ist dieselbe wie die im ersten Versuch benutzte.

	N—berechnet auf 97.2 Nicotin	N—gefunden nach Kjeldahl
1)	16.8	8.40
2)	„	10.22
3)	„	8.96
4)	„	10.22
5)	„	8.96
6)	„	9.94

3) Als Oxydationsmittel kommt 0.5 bei 100° C. getrocknetem Kupfersulfat. Oxydation mit Kaliumpermanganat beibehalten. Die erzielten Resultate fallen noch höher als die vorhergehenden aus.

Dieselbe Nicotinlösung, wie in 1) und 2).

	N—berechnet auf 97.2 Nicotin	N—gefunden nach Kjeldahl
1)	16.8	14.00
2)	„	13.16
3)	„	13.44
4)	„	11.76
5)	„	13.44

6) . . . 16.8 . . . . . 12.04
7) . . . „ 11.90
8) . . . „ 15.40
9) . . . „ 14.00
10) . . . „ 15.40
11) . . . „ 12.60

4) Die Methode wird folgendermassen modificirt [1]). Die angewandten 10 ccm. Nicotinlösung werden mit 10 ccm. einem Gemisch, bestehend aus: 3 Theile concentrirte Schwefelsäure, 2 Theile rauchende Schwefelsäure und $^1/_2$ Theil Phosphorsäureanhydrid. Als Oxydationsmittel wird eine 10 procentige Platinchloridlösung, (5—6 Tropfen auf jeden Versuch). Die Dauer des Erwärmens wird von $2^1/_2$ auf 3 Stunden versetzt, die Schlussoxydation mit Kaliumpermanganat beibehalten.

Eine neue Nicotinlösung wird hergestellt.

10 ccm. Nicotinlösung sättigen 6.2 ccm. $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

100 ccm. Lösung enthalten 100,44 mlgr. Nicotin.

100,44 Nicotin entsprechen 17.36 N.

	N—berechnet auf 100.44 Nicotin	N—gefunden nach Kjeldahl
1)	17.36	17.22
2)	„	17.22
3)	„	17.22
4)	„	17.22
5)	„	17.22

Somit sind die Bedingungen festgestellt, unter denen das Nicotin vollständig nach der Kjeldahl'schen Methode

[1]) Auf diese Modification komme ich noch einmal bei den Methoden für Stickstoffbestimmung im Tabak, und zwar ausführlicher, zurück.

oxydirt wird. Aus den Resultaten der drei ersten Versuchsreihen geht ohne Weiteres hervor, dass sich das Nicotin als ziemlich resistent gegen Oxydationsmittel verhält und wäre mir in der vierten Versuchsreihe nicht gelungen der theoretischen Ausbeute an Ammoniak so nahestehende Werthe zu erzielen, dann wären einerseits die Behauptungen Dr. A. v. Asboth [1]), dass die Kjeldahl'sche Methode auf die Körper der Pyridingruppe nicht gelingt, bestätigt, andererseits aber hätte ich auf eine Controlle der Kissling'schen Endresultate nach dieser Methode verzichten müssen.

Anm. Diese Resultate sind freilich auf das Pyridin selbst noch nicht ohne Weiteres übertragbar, da das Nicotin ein höher hydrirtes Pyridinderivat ist. Durch den Einritt von Wasserstoff in den Pyridinring könnte die Widerstandfähigkeit gegen Oxydationsmittel gelockert sein.

Die eigentliche Controle.

Zu diesem Zwecke führte ich einige Nicotinbestimmungen im Tabak [2]) nach der Kissling'schen Methode aus, indem ich mich genau an die Vorschriften der Methode (Seite 13) hielt.

Folgende Resultate wurden erzielt:

20 gr. Tabak wurden verwandt

1-tes	Destillat	erforderte	15,50	ccm. $^1/_{10}$ N.	H_2SO_4
2-tes	„	„	6,60	„	„
3-tes	„	„	3,80	„	„
4-tes	„	„	1,40	„	„
5-tes	„	„	0,10	„	„
		Summa	27,40	= 2,22 %	Nicotin

[1]) Chemisch. Centralblatt, 1886.

[2]) Der zu diesem Zweck dienende Tabak war ein hiesiges Handelsproduct.

20 gr. Tabak wurden verwandt

1-tes	Destillat erforderte	12,10	ccm. $^1/_{10}$ N.	H_2SO_4
2-tes	„ „	8,40	„	„
3-tes	„ „	5,80	„	„
4-tes	„ „	1,00	„	„
5-tes	„ „	0,00	„	„
	Summa .	27,30	= 2,21 %	Nicotin

17 gr. Tabak wurden verwandt

1-tes	Destillat erforderte	15,00	ccm. $^1/_{10}$ N.	H_2SO_4
2-tes	„ „	6,60	„	„
3-tes	„ „	1,80	„	„
4-tes	„ „	0,80	„	„
5-tes	„ „	0,00	„	„
	Summa .	24,20	= 2,30 %	Nicotin

Die titrirten Destillationsproducte wurden je auf 800 ccm. gebracht, davon gelangten zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl je 2 Proben von 200 ccm.

Sie wurden einfach mit 10 ccm. des Säuregemisches versetzt und auf dem Drahtnetz zuerst gelinde erhitzt bis das Wasser verdampft war, nachher wurden 6—8 Tropfen Platinchlorid zugefügt und während 3 Stunden der Siedehitze nahe erhalten. Es wurden dabei die folgenden Resultate erhalten.

I.	*a*)	verbraucht	13,1	ccm. $^1/_{10}$	Schwefelsäure	
					2,12 %	Nicotin
	b)	„	13,2	„ „	2,14 %	„
II.	*a*)	„	13,3	„ „	2,15 %	„
	b)	„	13,2	„ „	2,14 %	„
III.	*a*)	„	12,0	„ „	2,28 %	„
	b)	„	11,4	„ „	2,17 %	„

Um den Resultaten eine übersichtlichere Form zu

geben, stelle ich sie parallel, indem ich den Mittelwerth von den letzten Analysen hinsetze.

	Nach Kissling.	Nach Kjeldahl.	Differenz.
I . . .	2.22	2.130	0.090
II. . .	2.21	2.145	0.055
III . .	2.30	2.285	0.075
Mittel .	2.243	2.167	0.073

Wie man sieht, kann man diese Resultate als befriedigende ansehen und man muss folglich die Kissling'sche Methode als eine die gute Resultate liefert, bezeichnen.

Die Differenz von 0.073 zwischen den obigen Methoden wage ich nicht auf eine partielle Zersetzung des Nicotins beim Destilliren in Wasserdampfstrom zurückzuführen, da ich schon bei meinen Vorversuchen mit reinem Nicotin eine derartige Differenz zu registriren hatte.

Die neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Nicotins [1]).

Wenn auch die Kissling'sche als eine gute Methode bezeichnet zu werden verdient, so bleibt sie doch in Anbetracht des umständlichen Destillationsprocesses eine ziemlich zeitraubende und ich gab mir Mühe auf irgend eine Weise die letzten Operationen, (abdampfen des Aethers, abdestilliren in Wasserdampfstrom etc.) zu vereinfachen, womöglich zu ersetzen.

Auf den Vorschlag des Herrn Professor A. Kossel eingehend, einmal zu versuchen, ob sich das Verhalten des Nicotins zu polarisirtem Lichte nicht zur quantitativen Bestimmung dieser Base verwerthen lasse, gelang

[1]) Eine vorläufige Mittheilung wurde schon in der Zeitschrift für Physiologische Chemie Bd. XIII S. 445 (20 April 1889) von Vf. veröffentlicht.

es mir in der That im Winter-Semester $^{88}/_{89}$, auf diese Weise eine neue Methode zu finden.

Wie bekannt, besitzt Nicotin die Fähigkeit die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen, sowohl allein als auch in alkalischer Lösung, während seine Salze rechtsdrehend wirken.

Nach Landolt [1]) besitzt Nicotin eine specifische Drehung bei 20^0 $[\alpha]_D = 161{,}55^0$.

Das moleculare Drehungsvermögen M. des Nicotins und einiger Salze desselben nach Schwebel [2]) ist:

SUBSTANZ	$\frac{A.\ P.}{100} = M$
Nicotin.	−261,71
Nicotinchlorhydrat	+102,23
„ acetat . . .	+110,29
„ sulfat . .	+ 83,43

Zunächst war es nöthig ein passendes Fällungsmittel zu finden, um das Nicotin der aetherischen Lösung zu entziehen.

Nach mehreren Versuchen, die ich mit aetherischen Nicotinlösungen anstellte, gelangte ich zu der Ueberzeugung, dass Phosphor-Molybdaensäure das beste Mittel zu diesem Zwecke ist. Dieses Reagens bildet in aetherischer Lösung mit Nicotin einen sehr leicht zu Boden sinkenden Niederschlag, ermöglicht also eine leichte Trennung der beiden Schichten.

[1]) Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig, 1879.

[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1862.

Um aus dem Phosphor-Molybdaensäure-Niederschlag das Nicotin zu isoliren, verwandte ich anfangs eine gesättigte Lösung von Baryumhydroxyd, weil es sich aber darum handelte jedesmal das Volum auf 50 ccm. zu bringen, schien es mir zweckmässiger das Baryumhydroxyd in fein gepulverter Form anzuwenden.

Ich machte nun einige Versuche und kam zu folgendem Resultate:

1 gr. Nicotin wurde in Aether aufgelöst mit 10 ccm. einer ziemlich concentrirten salpetersauren Phosphormolybdaensäure versetzt, gut zusammen geschüttelt und einige Minuten stehen gelassen. Der gebildete Niederschlag scheidet sich vollkommen von der überstehenden Aetherschicht ab, die alsdann sehr leicht abgegossen werden kann. Der zurückgebliebene Niederschlag wird durch Zusatz von Wasser auf das Volumen von 50 ccm. gebracht und alsdann das Nicotin durch Hinzufügung von 8 gr. feingepulvertem Baryumhydroxyd in Freiheit gesetzt. Der anfangs gelbliche Niederschlag wird bald blau, dann grünlich und endlich weiss.

Da die Zersetzung nicht momentan erfolgt, so empfiehlt es sich, den Kolben mindestens 3 Stunden lang unter zeitweiligem Umschütteln stehen zu lassen.

Das erhaltene alkalische Zersetzungsproduct, welches freies Nicotin enthält, wird filtrirt, mit dem fast farblosen klaren Filtrate eine Polarisationsröhre gefüllt und mittelst eines Polarisationsapparates der Drehungswinkel abgelesen.

Ich benutzte zu allen meinen hier angegebenen Untersuchungen stets eine zwei Decimeter lange Röhre und einen mittelgrossen Halbschattenapparat, dessen

Angaben sich allerdings nur auf Minuten erstreckten. Dies, sowie der Umstand, dass meine Natriumflamme nicht ganz gleichmässiges Licht gab, veranlassten mich, jedesmal 5 Ablesungen vorzunehmen, aus den gefundenen Zahlen das arithmetische Mittel als gefundenen Werth zu berechnen und in runden Zahlen von Minuten anzugeben.

Die Differenz zwischen 2 Beobachtungen war nie grösser als 5 Minuten.

Auf diese Weise erhielt ich bei dem angestellten Versuch folgenden Drehungswinkel:

Erste	Ablesung	176	Minuten
Zweite	„	173	„
Dritte	„	178	„
Vierte	„	174	„
Fünfte	„	174	„
	Mittel	175	„

Genau nach dem angegebenen Schema stellte ich mehrerer solcher Versuche an und bekam in allen Fällen befriedigende Resultate. Nach diesen Vorversuchen konnte ich zur Ausführung dieser Methode im Tabak selbst schreiten. Zur Behandlung kam zunächst derselbe aus dem Handel entnommene Tabak, welcher Seite 21 erwähnt ist.

Das Verfahren gestaltete sich nun folgendermassen:

20—30 [1]) gramm lufttrockenes Tabakspulver werden nach der Kissling'schen Methode mit 10 ccm. einer alkoholischen Natronlösung (6 gr. Natriumhydroxyd in

[1]) Von Nicotinarmen Tabaken können 30—40 gr. zur Behandlung gelangen.

40 ccm. Wasser gelöst und mit 60 ccm. circa 95 procentigem Weingeist versetzt) gut imprägnirt und in einem über 300 ccm. fassenden Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aether 3—4 Stunden extrahirt.

Die aetherische Lösung wird alsdann in demselben Kolben, welcher das Aetherextract am Extractionsapparat aufgenommen hat, mit 10 ccm. einer ziemlich concentrirten salpetersauren Phosphormolybdaensäurelösung geschüttelt. Da das aetherische Extract nicht reines Nicotin enthält, sondern auch Ammoniak, Fett und namentlich bei den nicht fermentirten Tabaken auch viel Chlorophyll, so ist sowohl die Lösung wie der Phosphor-molybdaensaure Niederschlag entweder grün oder schmutzig grün gefärbt, aber dennoch sehr klar.

Da der entstandene Niederschlag ein sehr leicht zu Boden sinkender ist, so kann die überstehende Aetherschicht ohne Weiteres abgegossen werden. — Der Niederschlag wird durch Zusatz von destilirtem Wasser auf das Volumen von 50 ccm. gebracht und alsdann das Nicotin durch Hinzufügung von 8 gr. fein gepulvertem Baryumhydroxyd in Freiheit gesetzt. Die nach der Einwirkung von gepulvertem Baryumhydroxyd erhaltene und filtrirte Lösung, die fast immer etwas gelb gefärbt ist, wegen der obengenannten Beimengungen, die wahrscheinlich auch eine partielle Zersetzung erleiden, wird nun behufs Bestimmung in die Polarisationsröhre gebracht und der Drehungswinkel am Polarimeter abgelesen.

In den 3 angestellten Versuchen erhielt ich folgende Drehungswinkel:

1) Angewendete Menge 20 gr. Tabak.

Das arithmetische Mittel aus 5 Beobachtungen ergab 84 Minuten als Drehungswinkel.

2) Angewendete Menge 25 gr. Tabak.

Das arithmetische Mittel aus 5 Beobachtungen ergab 100 Minuten als Drehungswinkel.

3) Angewandte Menge 30 gr. Tabak.

Das arithmetische Mittel aus 5 Beobachtungen ergab 120 Minuten als Drehungswinkel.

Durch eine einfache Proportion wäre es nun jetzt sehr leicht den Procentgehalt an Nicotin auszurechnen, doch schien es mir rathsamer eine Tabelle aufzustellen von Lösungen von bekanntem Gehalt ausgehend und zwar genau nach dem angegebenen Verfahren operirend.

Durch die Untersuchung am Polarimeter von 15 verschiedenen Lösungen, deren Nicotingehalt zwischen 0.250 gr. und 2.000 gr. in 50 ccm. wechselte, gewann ich die in der Tabelle I angeführten Werthe.

Mit Hülfe dieser Tabelle kann man jetzt auf eine sehr leichte Weise den Nicotingehalt eines Tabaks ausrechnen, indem man die gefundene Zahl (Minuten) entweder direct mit der Tabelle vergleicht oder dieselbe mit den in der letzten Colonne der Tabelle angegebenen Coeficienten, multiplicirt.

Indem ich die 84 Minuten, die ich bei dem ersten Versuch mit 20 gr. Tabak als Drehungswinkel erhalten habe, mit 0.00589 multiplicire, erhalte ich 0,4779 gr. Nicotin in 20 gr. Tabak in

$$100 \text{ gr.} = 0.4779 \times 5 = 2{,}39\,\%.$$

2. Versuch 25 gr. Tabak

Drehungswinkel 100 Minuten,

$$100 \times 0.00569 \times 4 = 2{,}28\,\%.$$

TABELLE I.

	50 ccm. Lösung enthalten Nicotin in gr.	Differenz in gr.	Die beobachteten Drehungswinkel in Minuten	Differenz in Minuten	Einer Minute entsprechende Nicotinmenge in gr.
1	2.000	—	337	—	—
2	1.875	0.125	318	19	0.00658
3	1.750	„	298	20	0.00625
4	1.625	„	278	„	„
5	1.500	„	258	„	„
6	1.375	„	238	„	„
7	1.250	„	217	21	0.00595
8	1.125	„	196	„	„
9	1.000	„	175	„	„
10	0.875	„	154	„	„
11	0.750	„	133	„	„
12	0.625	„	111	22	0.00569
13	0.500	„	89	„	„
14	0.375	„	67	„	„
15	0.250	„	45	„	„

3. Versuch 30 gr. Tabak.

Drehungswinkel 120 Minuten.

$$120 \times 0{,}00595 = 0{,}714$$

30 gr. enthalten 0.714 Nicotin 100 gr.: x

$$x = \frac{0.714 \times 100}{30} = 2{,}38\,\%_0 \text{ Nicotin.}$$

Im Mittel hätte ich nach meiner Methode $2.33\,\%_0$ Nicotin in demselben Tabake wo ich nach der Kissling'schen $2.243\,\%_0$, also eine Differenz von $0{,}087\,\%_0$ habe.

Wahrscheinlich ist diese Differenz, die auch bei meinen weiteren Beleganalysen vorwaltet, darauf zu-

rückzuführen, dass bei Anwendung der Kissling'schen Methode stets ein wenig Nicotin während des Abdestillirens des Aethers verflüchtigt wird.

Bemerkenswerth ist für die practische Ausführung der Versuche, dass die Menge des Fällungsmittels, des hinzuzufügenden Wassers, des zur Zersetzung des Niederschlages angewandten Alkalis, sowie die Länge der zur Polarisation dienenden Röhre, bei allen Versuchen *genau dieselbe* sein muss. Naturgemäss wird sich die Genauigkeit der Resultate mit der Länge des benutzten Polarisationsrohres und der Vollkommenheit des angewandten Polarisationsapparates steigern.

Nicotinbestimmungen in rumänischen Tabaken [1])

Meine Untersuchungen richteten sich zunächst auf einige in Rumänien gewachsene türkische Tabakssorten, um dieselben mit den in der Türkei selbst gewachsenen zu vergleichen.

Im Folgenden sind die bei der Bestimmung des Nicotins erzielten Resultate zusammengestellt, zugleich als Beleg für die Genauigkeit der von mir bearbeiteten Methode dienend, da ich zugleich nach meinem, sowie nach dem Kissling'schen Verfahren die Nicotinbestimmungen ausgeführt habe. (Tabelle II u. III).

[1]) Ich bediente mich bei allen Nicotinbestimmungen, die ich in den rumänischen Tabaken ausgeführt habe, stets des Soxhles'schen Extractionsapparates (das grösste Format), der meines Erachtens gute Dienste leistet.

TABELLE II.

Die Resultate nach der Kissling'schen Methode.

Nummer des Tabaks	Wassergehalt bei 100° C.	Verwandte Tabaksmenge in gr.	Die erforderten ccm. $^1/_{10}$ Normal-schwefelsäure	Nicotingehalt der lufttrockenen Tabake in Procenten
1	8.09	20	32.9	2.90
2	13.69	„	33.3	3.13
3	7.14	„	37.7	3.29
4	9.30	„	31.1	2.78
5	7.08	„	21.4	1.88
6	7.27	„	44.2	3.86
7	8.45	„	41.2	3.64
8	9.33	„	38.2	3.41
9	8.48	„	43.3	3.83
10	9.13	„	43.0	3.84
11	8.91	„	35.2	3.13
12	9.11	„	33.5	2.99
13	6.53	„	41.4	3.57
14	9.09	„	32.9	2.93
15	6.78	„	40.0	3.47

TABELLE III.

Die Resultate nach der Polarimetrischen Methode.

No.	Wassergehalt bei 100° C. bestimmt in Procenten	Verwandte Tabakmenge in gr.	Drehungswinkel in Minuten	Nicotingehalt der lufttrockenen Tabake in Procenten
1	8.09	20	94	2.91
2	13.69	„	94	3.16
3	7.14	„	108	3.31
4	9.30	„	90	2.82
5	7.08	„	63	1.94
6	7.27	„	129	3.95
7	8.45	„	118	3.68
8	9.33	„	110	3.45
9	8.48	„	125	3.88
10	9.13	„	124	3 88
11	8.91	„	103	3.21
12	9.11	„	96	3.00
13	6.53	„	119	3.62
14	9.09	„	94	2.94
15	6.78	„	115	3.51

Um den erzielten Resultaten eine übersichtlichere Form zu geben, stelle ich in der Tabelle IV den erhaltenen Procentgehalt an Nicotin nach den beiden genannten Methoden nebeneinander.

Die laufenden Zahlen der Tabellen II und III beziehen sich auf die in der folgenden Tabelle bezeichneten Namen der untersuchten Tabakssorten. Dieselbe Ordnung bleibt auch in den übrigen Tabellen.

TABELLE IV

	TABAKSORTEN	Nicotin-Gehalt in %	
		nach Kissling	Polarimetrisch
1	Persitschan in Rumänien gebaut (fermentirt) .	2,90	2,91
2	„ „ „ „ (nicht ferm.) .	3,13	3,16
3	„ „ der Türkei „ (fermentirt) .	3,29	3,31
4	Samson in Rumänien „ (fermentirt) .	2,78	2,82
5	„ „ „ „ (nicht ferm.) .	1,88	1,94
6	„ in der Türkei „ (fermentirt.) .	3,86	3,95
7	Iaka in Rumänien gebaut (fermentirt) I Qualit.	3,64	3,68
8	„ „ „ „ II „	3,41	3,45
9	„ „ „ „ III „	3,83	3,88
10	„ „ „ (nicht ferm.) I „	3,84	3,88
11	„ „ „ „ II „	3,13	3,21
12	„ „ „ „ III „	2,99	3,00
13	„ in der Türkei „ (fermentirt) I „	3,57	3,62
14	„ „ „ „ „ „ II „	2,93	2,94
15	„ „ „ „ „ „ III „	3,47	3,51

Vergleicht man nun die von mir ausgearbeitete empirische Methode zur quantitativen Bestimmung des Nicotins mit den 7 am Anfang dieser Arbeit zu diesem Zwecke angeführten Methoden, so ist es, glaube ich, ohne Weiteres ersichtlich, dass erstere an Einfachheit und Zuverlässigkeit die anderen bei Weitem übertrifft.

Ein Vortheil meiner Methode sei noch zum Schluss erwähnt: Das 24 stündige Trocknen des Tabaks bei 60° C. um das Ammoniak auszutreiben, fällt weg, da dasselbe in keiner Weise die Resultate beeinflussen kann. Der Tabak gelangt lufttrocken zur Analyse.

Methoden der Stickstoffbestimmung.

Die Bestimmung des Stickstoffs im Tabak ist von besonderem Interesse für die Analyse, zumal sich der Tabak durch hohen Stickstoffgehalt von den übrigen landwirthschaftlichen Producten auszeichnet. In Anbe-

tracht der Wichtigkeit dieser Bestimmungen habe ich die betreffenden Methoden einer kritischen Untersuchung unterworfen.

Es kommen hier vornehmlich drei in Betracht:

I. Die Dumas'sche,

II. Die Varrentrapp-Will'sche u.

III. Die Kjeldahl'sche Methode.

Die Vorzüge des Dumas'schen Verfahrens sind allgemein bekannt. Diese Methode besitzt die grösste Zuverlässigkeit, ist aber auch die umständlichste. Die beiden letzteren Methoden haben in den Händen der Chemiker viele Umgestaltungen erfahren, und sind für die meisten Zwecke der agriculturchemischen Analyse völlig ausreichend. Sie zeichnen sich vor der ersteren durch grössere Bequemlichkeit aus. Insbesondere hat sich die Kjeldahl'sche Methode einen glänzenden Eingang in die agriculturchemischen und physiologischen Laboratorien verschafft, so dass man glauben könnte, die Kjeldahl'sche Methode werde binnen Kurzem die Varrentrapp-Will'sche verdrängt haben.

Ich habe durch die folgenden Untersuchungen festzustellen versucht, in wie weit diese Methoden für die Analyse des Tabaks zu verwerthen sind.

1) *Bestimmung des Stickstoffs nach der Volumetrischen Methode.* — Die Verbrennung wurde in einer langen Röhre mittelst Kupferoxyd bei vorgelegter 10 cm. langer Kupferspirale vorgenommen.

Zur Analyse wandte ich die rumänischen Tabake an, und zwar wurden für jede Sorte Tabak Doppelbestimmungen ausgeführt.

Tabelle V enthällt die erzielten Resultate nach der Volumetrischen Methode.

TABELLE V

No. der Tabaksorte	Wassergehalt bei 100° C. in Prozenten	Angewandte Tabakmenge in grammen	Der erhaltene Volum N. in Ccm.	Beobachtete Temperatur in C°	Barometerstand in m/m	Stickstoff berechnet in Gewichtsprozenten auf trockene Substanz	Mittelwerth aus je 2 Analysen
	13,92	0,4540	17,10	20,0	766,0	4,81	
1	8,09	0,4040	15,20	19,0	758,0	4,73	4,77
	13,69	0,5488	17,00	17,7	764,0	4,17	
2	13,69	0,4920	15,40	18,0	765,0	4,21	4,19
	7,14	0,5253	17,30	20,0	764,5	4,10	
3	7,14	0,4185	13,50	19,2	761,0	4,00	4,05
	9,30	0,5525	17,30	19,8	762,5	3,96	
4	9,30	0,6050	18,90	18,2	762,0	3,99	3,98
	9,01	0,5678	14,70	20,0	765,5	3,28	
5	7,80	0,6102	15,60	18,0	758,0	3,20	3,24
	7,27	0,5496	24,10	19,7	758,5	5,40	
6	7,06	0,6129	26,20	16,0	758,5	5,38	5,39
	8,45	0,5674	21,45	18,0	753,0	4,70	
7	8,45	0,3906	14,50	18,0	750,0	4,62	4,66
	9,33	0,4688	17,80	18,8	744,5	4,72	
8	9,33	0,5080	19,40	18,0	750,0	4,80	4,76
	8,48	0,5522	20,00	19,0	740,0	4,52	
9	8,48	0,5101	18,60	18,2	743,0	4,48	4,50
	9,13	0,5355	18,60	19,0	742,5	4,19	
10	9,13	0,5033	17,60	18,3	744,0	4,36	4,28
	8,91	0,6246	18,30	18,0	760,5	3,72	
11	8,91	0,5400	15,70	20,0	761,0	3,65	3,68
	9,11	0,5221	12,70	18,0	758,0	3,08	
12	9,11	0.4852	12,05	18,2	750,0	3,10	3,09
	6,53	0,4995	20,40	17,0	744,0	4,96	
13	6.53	0,4052	16,50	19,2	745,0	4,90	4,93
	9,09	0,4880	18,75	17,0	748,0	4,82	
14	9,09	0,5060	19,10	19,0	748,5	4.70	4,76
	6,78	0,5490	21,45	18,0	728,5	4,63	
15	6,78	0,4091	15,60	18,2	733,0	4,55	4,59

2) *Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp-Will.* — Meines Wissens geschieht es zum erstenmal, dass ein Vergleich zwischen den Methoden der Stickstoffbestimmung im Tabak gemacht wird um die Brauchbarkeit der zwei letzten Methoden auf eine so wichtige Pflanze zu erproben.

Bis jetzt haben sich — soweit mir bekannt — alle Chemiker, die Tabaksanalysen publicirt haben, mit den Resultaten begnügt, welche die eben zu besprechende Methode liefert.

Demgemäss habe ich die Varrentrapp-Will'sche Methode ohne jede Modification, d. h. so, wie sie von anderen Chemikern auf Tabak angewandt ist, benutzt.

Dabei hielt ich mich streng an die Bedingungen, die für das Gelingen der Methode von Wichtigkeit sind.

1) Möglichst reiner, d. h. N.-freier Natronkalk.
2) Möglichst fein gepulverte Substanz.
3) Dauer der Verbrennung 30—35 Minuten.

Zur Verbrennung wurde jedesmal ein ungefähr 40 cm. langes schwerschmelzbares Rohr angewandt. Das hintere Ende wurde mit einer 10 cm. langen Schicht vorher erhitzten Natronkalks gefüllt, alsdann die gewogene Substanz mit Natronkalk gut gemischt und mittelst eines Trichters in die Röhre hineingebracht. Diese Schicht betrug auch 10—12 cm. Länge. Der vordere Theil der Röhre wurde wieder mit einer Schicht von 10—12 cm. Natronkalk gefüllt und nun mit ausgeglühtem Asbest locker geschlossen und durch Aufklopfen eine Rinne gebildet.

Das so beschickte Rohr wurde mit einem Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat, der die zur Absorbtion

des gebildeten Ammoniakgases dienende Flüssigkeit enthielt, in Verbindung gesetzt.

Erst nachdem der vordere Theil der Röhre glühend war, wurde zur Verbrennung der Substanz vorgeschritten.

Als Absorbtionsflüssigkeit kam zur Verwendung $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, die auf $^1/_{10}$ Normalnatronlauge eingestellt war.

Die jedesmal erhaltenen Destillationsproducte färbten die Schwefelsäure ziemlich stark, dennoch konnte man bei Anwendung von Rosolsäure als Indicator gut übereinstimmende Resultate bei den drei jedesmal ausgeführten Bestimmungen erhalten.

Die Resultate sind in der Tabelle VI zusammengestellt.

3) *Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl.* — Die Frage, ob die sinnreiche Kjeldahl'sche Methode eine allgemeine Anwendung finden werde, beschäftigt heute die Analytiker in hohem Masse.

Anfangs wurde die Methode [1]) nur auf solche Stickstoffverbindungen angewandt, welche durch Behandeln mit Schwefelsäure leicht Ammoniak abspalten; ausgeschlossen wurden z. B. die Cyanverbindungen, manche Alkaloide, namentlich die der Pyridingruppe und die Oxyde des Stickstoffs. Nach und nach wurde die Methode in der Weise verbessert, dass auch viele der erwähnten Verbindungen gezwungen worden sind ihren Stickstoff ganz als Ammoniak herzugeben. Wie ich schon (Seite 20 u. 21) angegeben habe, ist es mir mö-

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 22, p. 366.

TABELLE VI

No. der Tabaksorte	Wassergehalt bei 100° c. in Prozenten	Angewandte Tabaksmenge in gr.	Die verbrauchte $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure in ccm.	Stickstoffgehalt der lufttrockenen Tabake in Prozenten	Mittel
	7.50	0,3085	8,40	4,12	
	„	0,2990	8,15	4,12	
1	„	0,3001	8,10	4,08	4,11
	7,12	0,3120	7,20	3,47	
	„	0,3211	7,25	3,40	
2	„	0,3052	6,80	3,39	3,42
	6,80	0,3560	8,15	3,44	
	„	0,3401	7,75	3.43	
3	„	0,3300	7,55	3,44	3,44
	9,25	0,4103	8,75	3,30	
	„	0,4032	8,55	3,30	
4	„	0,3970	8,45	3.30	3,30
	7,69	0,3748	6,95	2,81	
	„	0,3813	7,10	2,82	
5	„	0,3750	7,10	2,87	2,83
	7,06	0,2860	8,30	4,37	
	„	0,2930	8,50	4,37	
6	„	0,2931	8,45	4,33	4,36
	8,19	0,2747	7,30	4,05	
	„	0,2801	7,40	4,03	
7	„	0,3075	8,20	4,06	4,05
	9,25	0,2561	6,75	4,06	
	„	0,2403	6,20	3.98	
8	„	0,2430	6,40	4,06	4,03
	6,70	0,3220	7,80	3,63	
	„	0,3301	7,90	3,59	
9	„	0,3111	7,40	3,57	3,60
	6,85	0,3016	7,30	3,64	
	„	0,3301	7,90	3,59	
10	„	0,3170	7,55	3,58	3,60
	6,80	0,3750	8,05	3,22	
	„	0,3612	7,75	3,22	
11	„	0,3703	8,05	3,24	3,23
	8,93	0,3105	5,20	2,57	
	„	0,2985	5,05	2,60	
12	„	0,3320	5,55	2,56	2,58
	6,32	0,2561	6,80	3,96	
	„	0.2430	6,70	4,12	
13	„	0,2472	6,60	4,00	4,03
	7,20	0,3102	8,65	4,20	
	„	0,3022	8,40	4,19	
14	„	0 2967	8,20	4,10	4,13
	7,00	0,3116	8,20	3,96	
	„	0.3290	8,35	3,82	
15	„	0,3087	8,10	3,94	3,91

glich gewesen durch Anwendung des von Wilfahrt [1]), K. Ulsch [2]), Kreusler [3]), E. Arnold [4]) u. a. vorgeschlagenen Zusatzes von Metalloxyden ziemlich befriedigende Resultate bei der Zersetzung des Nicotins zu erzielen.

Ausserdem sind noch einige Verbesserungen an der Methode im Laboratorium des Physiologischen Institutes angebracht worden, die ich auch zur Anwendung kommen liess. Es erscheint mir als sehr zweckmässig eine genaue Wiedergabe der Methode in der Weise wie ich sie angewendet habe.

0,4 gramm lufttrockenen Tabak [5]) wurden ein jedes mal mit 10 Ccm. des Säuregemisches und 5—6 Tropfen Platinchloridlösung, wie ich Seite 20 bemerkt habe, ca. 3 Stunden lang auf dem Drahtnetz in einem 500 ccm. fassenden Kaliglas-Kolben erhitzt. Die Flüssigkeit im Kolben wurde dadurch fast wasserhell und nur sehr wenig Staub von Kaliumpermanganat erzeugte die characteristische violette Färbung, was darauf schliessen lässt, dass die Oxydation eine möglichst vollkommene gewesen ist. ***In denselben Kolben*** wurde die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Natriumhydroxydlösung versetzt und der Destillation unterworfen. Die Zinkstückchen oder Zinkstaub, der vorgeschlagen worden ist zum Verhüten des Stossens wurden weggelassen, weil die Erfahrung uns lehrte, dass, sobald das Stossen anfängt, schon alles Ammoniak aus-

---

[1]) Chemisches Centralblatt 1885 p. 17.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie 24.
[3]) A. o. a.
[4]) Chemisches Centralblatt 17. 334.
[5]) Der Tabak braucht nicht allzu fein gepulvert zu sein.

getrieben worden ist. Die Destillation dauerte aber immerhin eine halbe Stunde.

Vorsichtshalber kamen bei der Destillation die Tropfenfänger [1]) zur Anwendung.

Zur Aufnahme des abdestillirten Ammoniaks diente $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, die auf $^1/_{10}$ Normalnatronlauge eingestellt war, bei Anwendung von Rosolsäure als Indicator.

Wie ohne Weiteres aus der Schilderung der Methode hervorgeht, sind derselben passende Modificationen angebracht worden. Erstens durch das Einführen von 500 ccm. fassenden runden Kaliglaskolben läuft man nicht mehr Gefahr schwefelsaures Ammoniak durch Verflüchtigung in der Siedehitze zu verlieren, weil in dem hohen Hals des Kolbens, wo eine ziemlich herabgesetzte Temperatur vorherrscht, die zu entweichenden Dämpfe sich vollständig condensiren. Zweitens erspart man etwas Zeit durch das Vornehmen der Destillation in demselben Kolben. Dazu kommt noch das Ausfallen des immerhin etwas bedenklichen Zusatzes von Zinkstaub während der Destillation.

Die Bestimmungen wurden mit Hülfe einer Batterie von 6 Apparaten ausgeführt. Die erhaltenen Resulate sind in der Tabelle VII verzeichnet.

---

[1]) Nach Stutzer und Reitmar.

TABELLE VII

No. der Tabaksorte	Wassergehalt bei 100° C. in Prozenten	Angewandte Tabaksmenge in gr.	Die verbrauchte $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure in ccm.	Stickstoffgehalt der lufttrockenen Tabake in Prozenten	Mittel
	7,50	0,4	11,80	4,47	
	„	„	11,70	4,43	
1	„	„	11,95	4,52	4,77
	7,12	0,4	10,30	3,88	
	„	„	10,30	3,88	
2	„	„	10,35	3,90	3,89
	6,80	0,4	10,40	3,90	
	„	„	10,50	3,94	
3	„	„	10,50	3,94	3,93
	9,25	0,04	9,20	3,54	
	„	„	9,20	3,54	
4	„	„	9,30	3,58	3,55
	7,69	0,4	7,75	2,94	
	„	„	7,70	2,90	
5	„	„	7,70	2,90	2,91
	7,06	0,4	12,40	4,66	
	„	„	12,60	4,73	
6	„	„	12,60	4,73	4,71
	8,19	0,4	11,60	4,42	
	„	„	11,60	4,42	
7	„	„	11,50	4,38	4,41
	7,8	0,4	11,65	4,42	
	„	„	11,60	4,40	
8	„	„	11,65	4,42	4,41
	6,7	0,4	11,00	4,11	
	„	„	11,00	4,11	
9	„	„	11,00	4,11	4,11
	6,85	0,4	10,50	3,93	
	„	„	10,65	4,00	
10	„	„	10,50	3,93	3,95
	6,81	0,4	9,05	3,40	
	„	„	9,05	3,40	
11	„	„	9,05	3,40	3,40
	8,93	0,4	7,20	2,74	
	„	„	7,25	2,76	
12	„	„	7,20	2,74	2,75
	6,32	0,04	12,05	4,50	
	„	„	12,00	4,48	
13	„	„	12,05	4,50	4,49
	7,20	0,4	11,65	4,39	
	„	„	11,65	4,39	
14	„	„	11,60	4,37	4,38
	7,00	0,4	11,15	4,19	
	„	„	11,10	4,17	
15	„	„	11,10	4,17	4,18

Um den, nach den drei Methoden erzielten Resultaten der Stickstoffbestimmungen in rumänischen Tabaken eine übersichtliche Form zu geben, habe ich sie der Reihe nach in die Tabelle VIII eingetragen.

TABELLE VIII

No. der Tabaksorte	Volumetrisch	Nach Kjeldahl	Nach Varrentrap-Will
1	4,77	3,47	4,11
2	4,19	3,89	3,42
3	4,05	3,93	3,44
4	3,98	3,51	3,30
5	3,24	2,99	2,83
6	5,39	4,71	4,36
7	4,66	4,41	4,05
8	4,76	4,41	4,03
9	4,50	4,11	3,60
10	4,28	3,95	3,60
11	3,68	3,40	3,23
12	3,09	2,75	2,58
13	4,93	4,49	4,03
14	4,71	4,38	4,13
15	4,59	4,18	3,91
Mittel	4,325	3,970	3,641

Ich will an dieser Stelle noch bemerken, dass die nach der Natronkalkmethode erzielten Resultate—wie mir nach einigen (zwar wenig zahlreichen) Analysen scheint—desto geringer ausfallen, je mehr Substantz zur jedesmaligen Verbrennung gelangt.

Hierdurch sind vielleicht die auffallend niedrigen Stick-

stoffwerthe zu erklären, welche Dr. Fesca [1]) bei der Analyse japanischer Tabake fand.

Die Vergleichung der nach den drei Methoden erzielten Resultate führt zu dem Schluss, dass das volumetrische Verfahren stets die höchsten Zahlen liefert. Bekanntlich fallen die in dieser Weise gewonnenen Werthe stets ein wenig zu hoch aus. Indess dürfte dieser bekannte Fehler nicht im Stande sein die Differenz zwischen dem Kjeldahl'schen und dem volumetrischen Verfahren zu erklären, sondern es bleibt nichts übrig als anzunehmen, dass die Kjeldahl'sche Bestimmungsweise etwas zu wenig Stickstoff angibt. Beide Methoden sind, mit Berücksichtigung dieser Verhältnisse, zur Untersuchung des Tabaks zu verwenden. Die nach Varrentrapp-Will erhaltenen Zahlen sind entschieden zu niedrig, diese Methode muss für die Tabaksanalyse als ungeeignet bezeichnet werden.

— Die Vorliegende Arbeit ist, in der chemischen Abtheilung des physiologischen Institut zu Berlin ausgeführt worden.

[1]) Landwirthschaftliche Jahrbücher Bd. XVII I. 346.

LEBENSLAUF.

Ich bin in Țănțari, Kreis Fogarasch, Grossfürstenthum Siebenbürgen, am 14. Februar 1861 geboren, als Sohn des Priesters Ioan Eft. Popovici und seiner Ehefrau Marie, geborene Mihalovici, beide lebend. Dem Glauben nach gehöre ich der griechisch-katholischen Kirche an. Meine Vorbildungsstudien habe ich auf dem evangelischen Realgymnasium zu Kronstadt gemacht. Im Jahre 1878 bezog ich die Hochschule für Land u. Forstwirthschaft zu Ferestreu bei Bucarest und studirte daselbst bis zum Jahre 1881, in welcher Zeit ich diese Schule absolvirte. Nach bestandener Prüfung wurde ich sofort als Assistent bei dieser Schule, für Chemie u. Physik angestellt, in welcher Eigenschaft ich daselbst bis zum Jahre 1884 verblieb. Von dieser Zeit ab bin ich als Assistent in dem Laboratorium der Königlichen Münze zu Bucarest angestellt; in welcher Stellung ich mich noch bis heute befinde. Im Jahre 1887 bekam ich einen Urlaub von 2 Jahren, um meine Studien zu vervollständigen. Ich bezog daher die Universität Berlin und hörte daselbst die Professoren:

v. Hofmann, Kundt, Schwendener, Gabriel, Wittmack, Kossel, Dr. Schotten, Tschirch, König, Fok, welchen Herren ich Allen hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.